

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186367

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337

C09D183/04

G02F 1/1333

(21)Application number : 08-350343

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 27.12.1996

(72)Inventor : NAGAE NOBUKAZU

YAMADA NOBUAKI

SHIMOSHIKIRIYOU BUNICHI

KANZAKI SHUICHI

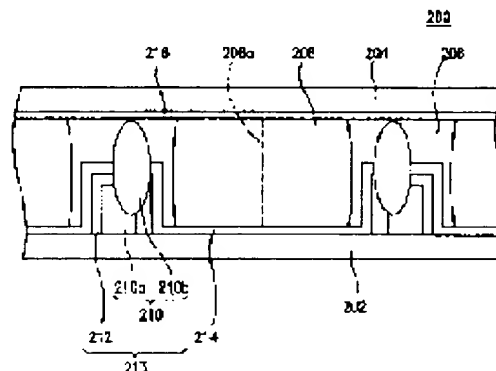
## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to obtain a wide visual field angle characteristic by forming a ground surface layer which does not hinder the axisymmetrical orientation of liquid crystal molecules on the surfaces of at least one of a pair of substrates, which surfaces come into contact with liquid crystal regions, with the weak interaction with the liquid crystal molecules.

**SOLUTION:** A liquid crystal layer (display medium layer) held between a pair of the substrates 202 and 204 on which transparent electrodes consisting of ITO are formed in a liquid crystal display element 200 has the liquid crystal regions 200 substantially enclosed by a polymer wall 206. The ground surface layers 214, 216, which reduce the interaction with the liquid crystal molecules are formed on the transparent electrodes on the surfaces of a pair of the substrates 202, 204 of the liquid crystal display element 200 which come into contact with the liquid crystal layer.

The ground surface layers 214, 216 prevent the disturbance of the axisymmetrical orientation of the liquid crystal molecules in the process that the liquid crystal drops grow in the phase sepn. process. The ground surface layers 214, 216, which are weak in the interaction with the liquid crystal molecules and do not hinder the axisymmetrical orientation of the liquid crystal molecules are formed on the surfaces of at least one of a pair of the substrates 202, 204, which surfaces come into contact with the liquid crystal regions.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-186367

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 0 2 F 1/1337  
C 0 9 D 183/04  
G 0 2 F 1/1333

識別記号  
5 0 5

F I  
G 0 2 F 1/1337  
C 0 9 D 183/04  
G 0 2 F 1/1333

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-350343

(22) 出願日 平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 長江 伸和

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 山田 信明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 下敷領 文一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

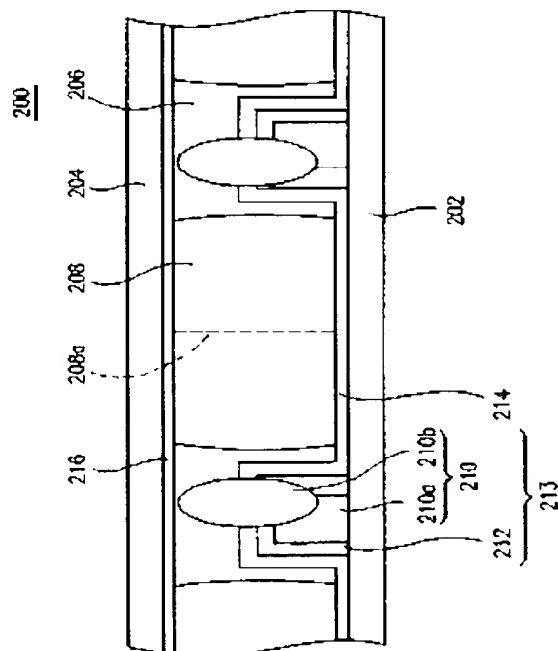
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広視野角特性を有する大画面液晶表示素子及  
びその製造方法を提供する。

【解決手段】 軸対称配向状態の液晶領域を有する液晶  
層を挟持する一対の基板の少なくとも一方の基板の該液  
晶領域に接する表面に、液晶分子との相互作用が弱く、  
該液晶分子の軸対称配向を阻害しない下地層を形成し、  
そのことによって、軸対称配向を有する大きな液晶領域  
を安定に形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の基板と、該一対の基板に挟持された液晶層とを有し、

該液晶層は、高分子壁によって実質的に包囲され、絛索領域に対応して設けられた液晶領域とを有し、該液晶領域内の液晶分子が軸対称状に配向している液晶表示素子であって、

該一対の基板の少なくとも一方の基板の該液晶領域に接する表面に、該液晶分子との相互作用が弱く、該液晶分子の軸対称配向を阻害しない下地層が形成されている液晶表示素子。

【請求項2】 前記下地層の表面自由エネルギー $\gamma_{s,0}$ が35mN/m以上で45mN/m以下である請求項1に記載の液晶表示素子。

【請求項3】 前記下地層は、前記一対の基板の間に形成されるギャップが前記絛索領域の中央で最大となるような断面形状を有している請求項1または2に記載の液晶表示素子。

【請求項4】 前記下地層の断面形状は、前記絛索領域の中心に対して回転対称性を有している請求項1から3のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項5】 前記少なくとも一方の基板の前記表面は、前記液晶領域の周囲に凸部を有する請求項1から4のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項6】 前記凸部を包含するように前記高分子壁が形成されている請求項1から5のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項7】 前記下地層の表面自由エネルギーと前記凸部の表面自由エネルギーとが概ね等しい請求項5または6のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項8】 前記凸部が感光性高分子から形成されている請求項5から7のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項9】 前記下地層は前記凸部の上に形成されている請求項5から8のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項10】 前記凸部は前記下地層の上に形成されている請求項5から8のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項11】 前記一対の基板の少なくとも一方の基板は、アクティブマトリクス基板であって、前記凸部は、該アクティブマトリクス基板のバスライン上に形成されている請求項5から10に記載の液晶表示素子。

【請求項12】 前記一対の基板の少なくとも一方の基板は、カラーフィルター基板であって、前記凸部は、該カラーフィルター基板が有する複数のカラーフィルタの境界に形成されている請求項5から10に記載の液晶表示素子。

【請求項13】 前記下地層は、環化ゴム系感光性高分子材料から形成されている請求項1から12に記載の液晶表示素子。

【請求項14】 前記下地層は、プラズマ重合膜から形

成されている請求項1から12に記載の液晶表示素子。

【請求項15】 前記プラズマ重合膜は、シロキサンポリマーからなる膜である請求項14に記載の液晶表示素子。

【請求項16】 前記下地層は、シランカップリング剤から形成されている請求項1から12に記載の液晶表示素子。

【請求項17】 前記液晶表示素子はプラズマトレス型の液晶表示素子であって、前記下地層は、プラズマトレス基板側に形成されている請求項16に記載の液晶表示素子。

【請求項18】 前記液晶領域の大きさが、150 $\mu$ m以上である請求項1から17に記載の液晶表示素子。

【請求項19】 一対の基板と、該一対の基板に挟持された液晶層とを有し、

該液晶層は、高分子壁によって実質的に包囲され、絛索領域に対応して設けられた液晶領域とを有し、該液晶領域内の液晶分子が軸対称状に配向している液晶表示素子の製造方法であって、

該一対の基板の間に、液晶材料と光重合性樹脂組成物とを含む前駆体混合物を注入する工程と

該前駆体混合物から相分離によって液晶滴を生成させる工程と、

該液晶滴内の液晶分子の配向を軸対称配向とする工程と

該前駆体混合物の温度を低下させて、該液晶滴を成長させる工程と、

該光重合性樹脂組成物を硬化させ、該液晶領域と該高分子壁とを形成する工程と、を包含し、

該一対の基板の少なくとも一方の基板の該液晶領域に接する表面に、該液晶分子との相互作用が弱い下地層を形成する工程を包含し、そのことによって、該液晶滴の成長工程において、該液晶分子の軸対称配向を乱さない、液晶表示素子の製造方法。

【請求項20】 前記下地層を形成する工程は、表面自由エネルギー $\gamma_{s,0}$ が35mN/m以上で45mN/m以下の下地層を形成する工程である請求項19に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項21】 前記下地層を形成する工程は、前記一対の基板の間に形成されるギャップが前記絛索領域の中央で最大となるような断面形状を有する下地層を形成する工程である請求項19または20に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項22】 前記下地層を形成する工程は、断面形状が前記絛索領域の中心に対して回転対称性を有する前記下地層を形成する工程である請求項19から21のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項23】 前記少なくとも一方の基板の前記表面に、前記液晶領域を囲むように凸部を形成する工程を更に包含する請求項19から22のいずれかに記載の液晶

10

20

30

40

50

表示素子の製造方法。

【請求項24】 前記液晶領域と前記高分子壁とを形成する工程は、前記凸部を包含するように、前記光重合性樹脂組成物を硬化させる工程である請求項19から23のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項25】 前記下地層および前記凸部を形成する材料に、同じ材料を用いる請求項23または24のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項26】 前記凸部を感光性高分子を用いて形成する請求項23から25のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項27】 前記下地層を形成する工程は、前記凸部を形成した後に行われる請求項23から25のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項28】 前記凸部を形成する工程は、前記下地層を形成した後に行われる請求項23から25のいずれかに記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項29】 前記一対の基板の少なくとも一方の基板は、アクティブマトリクス基板であって、前記凸部を形成する工程は、該アクティブマトリクス基板のバスラインをマスクとしたフォトリソグラフィ工程で、ポジ型フォトリソストを用いて該凸部を形成する工程である請求項23から28に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項30】 前記一対の基板の少なくとも一方の基板は、カラーフィルター基板であって、

前記凸部を形成する工程は、該カラーフィルター基板が有する複数のカラーフィルタの境界に形成されている透光部をマスクとしたフォトリソグラフィ工程で、ネガ型フォトリソストを用いて該凸部を形成する工程である請求項23から30に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項31】 前記下地層を環化ゴム系感光性高分子材料を用いて形成する請求項19から30に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項32】 前記下地層をプラズマ重合法を用いて形成する請求項19から30に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項33】 前記下地層をシロキサン系モノマーを用いたプラズマ重合法で形成する請求項32に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項34】 前記下地層をシランカップリング剤処理によって形成する請求項19から30に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項35】 前記液晶表示素子はプラズマアトレス型の液晶表示素子であって、プラズマアトレス基板の表面をシランカップリング剤処理することによって前記下地層を形成する請求項34に記載の液晶表示素子の製造方法。

【請求項36】 前記液晶滴を成長させる工程は、液晶滴を150nm以上の大きさまで成長させる工程である

請求項19から35に記載の液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子およびその製造方法に関する。特に、パーソナルコンピュータ、ワープロ、アミューズメント機器、テレビジョン装置などの平面ディスプレイやシャッター効果を利用した表示板、窓、扉、壁などに好適に用いられる広視野角特性を有する液晶表示素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、TN（ツイステッドネマティック）モードの液晶表示素子が広く利用されている。TNモードの液晶表示素子は視角特性が劣る（視角が狭い）という問題がある。図1(a)に示したように、TNモードの液晶表示素子100の中間調表示状態において、液晶分子102は一定の方向にチルトしている。その結果、図1中の矢印AおよびBの視角方向からTNモードの液晶表示素子100を観察した場合、見かけの光透過率が方向によって異なる。従って、TNモードの液晶表示素子100の表示品質（例えば、コントラスト比）は、視角に大きく依存する。

【0003】液晶分子の配向状態を制御して、液晶表示素子の視角特性を改良するためには、絵素内で少なくとも2以上の方向に液晶分子を配向させることが必要である。例えば、中間調状態において、図1(b)に示すように、2つの異なる方向に液晶分子が配向した液晶表示素子を矢印AおよびBで示される視角方向から見た場合、見かけの光透過率が平均化される。その結果、AおよびBの視角方向における光透過率が等しくなり、TNモードに比べて視角特性が改善される。

【0004】広視角モードの液晶表示素子の具体例として、下記の(1)～(5)を挙げることができる。

【0005】(1) 液晶セル内に高分子壁を有し、偏光板を要さず、しかも配向処理を不要とするものとして、液晶の複屈折を利用し、透明又は、白濁状態を電氣的にコントロールする方法が提案されている。この方法は基本的には液晶分子の常光屈折率と支持媒体の屈折率とを一致させ、高圧を印加して液晶の配向が揃うときには、透明状態を表示し、高圧無印加には、液晶の配向のみだれによる光散乱状態を表示するものである。

【0006】提案されている方法としては、特表昭61-502128号公報に液晶と光または熱硬化性樹脂とを混合し、その後、樹脂を硬化することにより液晶を析出させ樹脂中に液晶滴を形成させる方法が開示されている。さらに、該素子と互いに直交する偏光板を組み合わせた広視角モードが特開平4-338923号公報、特開平4-212928号公報に開示されている。

【0007】(2) 非散乱型で偏光板を用いて液晶セルの視角特性を改善する方法として、特開平5-27242号公報に液晶と光硬化性樹脂との混合物からの相分離

により、液晶と高分子の複合材料を作製する方法が開示されている。この方法は、形成した高分子体により液晶ドメインの配向状態が乱されランダム状態になり、高圧印加時に個々のドメインで液晶分子の立ち上がる方向が異なるために、各方向から見た見かけ上の透過率( $\Delta n$ )が平均化されるため)が等しくなり中間調状態での視角特性が改善されるものである。

【0008】(3) さらに基板表面に結晶性高分子でありかつ球晶構造を有する高分子膜を形成し、その軸対称な配向規制力を生かした広視角表示モードを特開平6-308496号公報に出願している。

【0009】(4) 基板上に配向膜を塗布し、ラビングなどの配向処理を行わず、液晶分子をランダム方向に配向させる方法が特開平6-194655号公報に報告されている。

【0010】しかし、(3)、(4)ともに結素内の液晶分子が異なった方向に向いているためディスクリネーションラインが発生し、コントラストを低下させる。

【0011】(5) 特開平6-265902号公報、特開平6-324337号公報に軸対称状の配向を配向処理により作製する方法が開示されている。前者は、概念的な発明で具体例がなく、後者は、基板上に軸対称状の細溝を形成して、軸対称状の配向状態を実現するものである。後者は、液晶分子のプレチルトを制御することが難しく、ディスクリネーションラインの発生につながったり、軸対称配向が不安定になったりする。

【0012】(6) 本願発明者らは、結素内でディスクリネーションラインを発生させない方法として、結素内の液晶分子を軸対称方向に配向させた表示モード(Axially Symmetric Aligned Microcell Mode: ASMモード)を特開平6-301015号公報や特開平7-120728号公報に開示している。光重合時にホトマスクなどの光制御することにより液晶分子が結素領域内で軸対称状の配向状態(渦巻状など)となり、液晶分子が高圧で制御されることにより、渦巻状配向が、ホメオトロピック状態に変化するように動作をし、視角特性が著しく改善される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の特開平6-301015号公報及び特開平7-120728号公報に開示された軸対称配向を有するASMモードの液晶表示素子を製造する際、結素領域内に液晶滴(すなわち液晶相:典型的にはネマチック相)を成長・拡大させる場合に、液晶滴の直径(液晶パネル面内)が約100 $\mu\text{m}$ 以上になると、液晶滴の成長が不安定になり、液晶滴内の液晶分子の軸対称配向が崩れる場合があるという問題があった。この問題は、大きな結素(約100 $\mu\text{m}$ 以上)を用いる大画面液晶パネルの製造において、特に問題となっていた。ASMモードの液晶表示素子において、高分子壁によって実質的に包囲された液晶

領域内の液晶分子の配向が軸対称配向からずれると、広視角方向から観察した場合に、さつについて見える等、表示品質の低下を招いていた。

【0014】本願発明者が検討した結果、以下のことが明らかとなった。液晶滴の成長過程において、液晶分子の配向が不安定となる現象は、液晶層に接する表面の状態に関係があることが分かった。液晶層に接するように形成されている透明電極は、典型的には、ITO(インジウムと錫との酸化物混合体)層から形成されている。ITO層の表面は、液晶分子をランダムな方向に配向させる力を有し、その結果、液晶分子の配向が軸対称配向から乱される。この力の強さは、ITO層の表面自由エネルギーの大きさと関連しており、ある大きさ以上の表面自由エネルギーを有する表面が液晶滴と接すると、液晶滴(軸対称状)が成長する段階において、軸対称配向に乱れを生じさせる。

【0015】さらに、ITO層の表面は、その製造方法にもよるか、凹凸が激しく、液晶分子の配向を乱しやすい。

【0016】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、広視野角特性を有する大画面液晶表示素子及びその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子は、一対の基板と、該一対の基板に挟持された液晶層とを有し、該液晶層は、高分子壁によって実質的に包囲され、結素領域に対応して設けられた液晶領域とを有し、該液晶領域内の液晶分子が軸対称状に配向している液晶表示素子であって、該一対の基板の少なくとも一方の基板の該液晶領域に接する表面に、該液晶分子との相互作用が弱く、該液晶分子の軸対称配向を阻害しない下地層が形成されており、そのことによって上記目的が達成される。

【0018】前記下地層の表面自由エネルギー $\gamma_s$ が35mN/m以上で45mN/m以下であることが好ましい。

【0019】前記下地層は、前記一対の基板の間に形成されるギャップが前記結素領域の中央で最大となるような断面形状を有していることが好ましい。

【0020】前記下地層の断面形状は、前記結素領域の中心に対して回転対称性を有していることが好ましい。

【0021】前記少なくとも一方の基板の前記表面は、前記液晶領域の周囲に凸部を有することが好ましい。

【0022】前記凸部を包含するように前記高分子壁が形成されていることが好ましい。

【0023】前記下地層の表面自由エネルギーと前記凸部の表面自由エネルギーとが概ね等しいことが好ましい。

【0024】前記凸部が感光性高分子から形成されてい

ることが好ましい。

【0025】前記下地層は前記凸部の上に形成されていてもよく、前記凸部は前記下地層の上に形成されていてもよい。

【0026】前記一对の基板の少なくとも一方の基板は、アクティブマトリクス基板であって、前記凸部は、該アクティブマトリクス基板のバスライン上に形成されてもよい。

【0027】前記一对の基板の少なくとも一方の基板は、カラーフィルター基板であって、前記凸部は、該カラーフィルター基板が有する複数のカラーフィルタの境界に形成されていてもよい。

【0028】前記下地層は、環化ゴム系感光性高分子材料から形成されていてもよい。

【0029】前記下地層は、プラズマ重合膜から形成されていてもよい。

【0030】前記プラズマ重合膜は、シロキサンポリマーからなる膜であってもよい。

【0031】前記下地層は、シランカップリング剤から形成されていてもよい。

【0032】前記液晶表示素子はプラズマアドレス型の液晶表示素子であって、前記下地層は、プラズマアドレス基板側に形成されていてもよい。

【0033】前記液晶領域の大きさが、 $150\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

【0034】本発明の液晶表示素子の製造方法は、一对の基板と、該一对の基板に挟持された液晶層とを有し、該液晶層は、高分子壁によって実質的に包囲され、結晶領域に対応して設けられた液晶領域とを有し、該液晶領域内の液晶分子が軸対称状に配向している液晶表示素子の製造方法であって、該一对の基板の間に、液晶材料と光重合性樹脂組成物とを含む前駆体混合物を注入する工程と、該前駆体混合物から相分離によって液晶滴を生成させる工程と、該液晶滴内の液晶分子の配向を軸対称配向とする工程と、該前駆体混合物の温度を低下させて、該液晶滴を成長させる工程と、該光重合性樹脂組成物を硬化させ、該液晶領域と該高分子壁とを形成する工程とを包含し、該一对の基板の少なくとも一方の基板の該液晶領域に接する表面に、該液晶分子との相互作用が弱い下地層を形成する工程を包含し、そのことによって、該液晶滴の成長工程において、該液晶分子の軸対称配向を乱さない、液晶表示素子の製造方法であり、そのことによって上記目的が達成される。

【0035】前記下地層を形成する工程は、表面自由エネルギーが $35\text{mN/m}$ 以上で $45\text{mN/m}$ 以下の下地層を形成する工程であることが好ましい。

【0036】前記下地層を形成する工程は、前記一对の基板の間に形成されるギャップが前記結晶領域の中央で最大となるような断面形状を有する下地層を形成する工程であることが好ましい。

【0037】前記下地層を形成する工程は、断面形状が前記結晶領域の中心に対して回転対称性を有する前記下地層を形成する工程であることが好ましい。

【0038】前記少なくとも一方の基板の前記表面に、前記液晶領域を囲むように凸部を形成する工程を更に包含することが好ましい。

【0039】前記液晶領域と前記高分子壁とを形成する工程は、前記凸部を包含するように、前記光重合性樹脂組成物を硬化させる工程であることが好ましい。

10 【0040】前記下地層および前記凸部を形成する材料に、同じ材料を用いてもよい。

【0041】前記凸部を感光性高分子を用いて形成することが好ましい。

【0042】前記下地層を形成する工程は、前記凸部を形成した後に行われてもよく、前記凸部を形成する工程は、前記下地層を形成した後に行われてもよい。

【0043】前記一对の基板の少なくとも一方の基板は、アクティブマトリクス基板であって、前記凸部を形成する工程は、該アクティブマトリクス基板のバスラインをマスクとしたフォトリソグラフィ工程で、ボン型フォトレジストを用いて該凸部を形成する工程であってもよい。

20 【0044】前記一对の基板の少なくとも一方の基板は、カラーフィルター基板であって、前記凸部を形成する工程は、該カラーフィルター基板が有する複数のカラーフィルタの境界に形成されている透光部をマスクとしたフォトリソグラフィ工程で、ネガ型フォトレジストを用いて該凸部を形成する工程であってもよい。

30 【0045】前記下地層を環化ゴム系感光性高分子材料を用いて形成してもよい。

【0046】前記下地層をプラズマ重合法を用いて形成してもよい。

【0047】前記下地層をシロキサン系モノマーを用いたプラズマ重合法で形成してもよい。

【0048】前記下地層をシランカップリング剤処理によって形成してもよい。

【0049】前記液晶表示素子はプラズマアドレス型の液晶表示素子であって、プラズマアドレス基板の表面をシランカップリング剤処理することによって前記下地層を形成してもよい。

40 【0050】前記液晶滴を成長させる工程は、液晶滴を $150\mu\text{m}$ 以上の大きさまで成長させる工程であってもよい。

【0051】以下、本発明の作用を説明する。

【0052】本発明による液晶表示素子は、軸対称配向した液晶分子からなる液晶領域と、液晶分子との相互作用の小さい下地層を有している。この下地層は、軸対称配向を有する液晶滴が成長するときに、液晶分子をランダムに向けようとする基板表面の力を低下させるので、液晶滴内の液晶分子の軸対称配向が乱されることを抑制

防止する。その結果、大きいサイズ（少なくとも一辺の長さが150～400 $\mu$ m）の結素領域に対して、軸対称配向を有する液晶領域を安定に形成することが可能となる。

【0053】結素領域内の液晶分子と接する基板表面の表面自由エネルギー $\gamma_{sl}$ （mN/m）は、約3.5 mN/m $\leq \gamma_{sl} \leq$ 約4.5 mN/mの範囲が好ましい。 $\gamma_{sl} <$ 約3.5 mN/mの場合、液晶分子が垂直配向しやすく、例えば、TN（ツイステッドネマチック）モードの液晶表示素子を作製できなくなる。また、 $\gamma_{sl} >$ 約4.5 mN/mの場合、液晶領域と基板表面との相互作用が大きく、軸対称配向が崩壊する。軸対称配向の崩壊とは、液晶領域内に軸対称配向の以外の配向が形成され、結素領域内の液晶領域内にディスクリネーションラインが発生するので、好ましくない。

【0054】さらに、液晶材料と重合性樹脂組成物との相分離を引き起こす際、結素領域の表面自由エネルギー $\gamma_{sl}$ と結素領域の周辺に設けられた突起部の表面自由エネルギー $\gamma_{sp}$ とを等しく（ $\gamma_{sl} = \gamma_{sp} = 0$ ）し、結素部と凸部との段差（セルギャップの違い）を利用して、液晶滴が形成される位置を制御することが好ましい。結素領域の表面自由エネルギー $\gamma_{sl}$ と突起部の表面自由エネルギー $\gamma_{sp}$ とか $\gamma_{sl} > \gamma_{sp}$ であると、突起部の領域に液晶が析出しやすくなり、結素領域に高分子が集まる等の不具合を生じるので、好ましくない。

【0055】また、結素領域の中央がセルギャップ最大となるような断面形状（例えば、円錐形状または楕円錐形状）の下地層を形成することによって、液晶分子の軸対称配向の中心軸の位置を結素領域の中央に制御することかできるとともに、中心軸を基板に垂直に立てることができ。その結果、このことにより広視角方向からのざらつきがなくなるため、表示品位がより均一で優れたものとなる。

【0056】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。

【0057】本発明の液晶表示素子は、高分子壁によって実質的に包囲された液晶領域を有する。この液晶領域内の液晶分子は、高分子壁との相互作用によって、軸対称配向（例えば、放射状・同心円状（tangential）、渦巻き状など）している。液晶領域は、典型的には、結素領域に対応するように形成されている。但し、縦横比の大きな矩形の結素の場合には、1つの結素に2以上の液晶領域を形成してもよい。液晶分子が結素に相当する単位で軸対称配向しているので、視角特性の優れた表示を提供することができる。すなわち、表示品質が、視角（表示面法線からの傾き角）が大きい方向から観察しても低下しない。また、表示品質は、観察方向の方位角（表示面内の方向：時計の文字盤の12時方向が方位角0°、6時方向が方位角180°）に依存しない。

【0058】本発明の液晶表示素子の液晶層（表示媒体層）は、液晶材料と硬化性樹脂材料との前駆体混合物を相分離させることによって形成される。この液晶層を挟持する基板の液晶層と接する面には、液晶分子との相互作用の小さい下地層が形成されている。この下地層は、液晶滴が前駆体混合物から相分離し、成長（大きくなる）する過程において、液晶分子の配向が基板表面の有する配向規制力によって乱されるのを抑制・防止する。従って、軸対称配向を有する液晶滴を安定に成長させることが可能となり、約150 $\mu$ m（一辺の長さ）を越える液晶領域を形成できる。従って、本発明の液晶表示素子は、十分に明るい表示を実現するために、約150 $\mu$ m以上の大きさの結素が必要とされる大画面表示素子に、好適に適用される。

【0059】液晶分子との相互作用の弱い下地層は、以下の方法によって形成することができる。また、下地層の材料は、下地層の表面自由エネルギーが約3.5～4.5 mN/mの範囲となる材料を用いることが好ましい。

【0060】(1)コーティング方法

樹脂材料の溶液を用いて、公知のコーティング方法を用いて成膜することができる。例えば、スピンコート法や、スクリーン印刷等の印刷法を利用することができる。樹脂材料は、硬化性樹脂材料であってもよい。また、感光性樹脂（ポジ型・ネガ型フォトレジスト）を利用してもよい。また、配向膜として用いられる縮合系樹脂を用いてもよい。特に、フォトレジスト材料を用いると、リソグラフィ技術を用いて、簡単に所望の形状に加工できるので、後述する凸部と同じ材料を用いて下地層を形成する場合に、好ましい。環化ゴム系のフォトレジスト（例えば、東京応化社製のOMR83）は、表面自由エネルギーが上記の範囲にあり好適に用いられる。

【0061】(2)プラズマ重合法

プラズマ重合は、真空中でガスを外部電場によりプラズマ状態とし、その中に、重合させるモノマーを導入し、モノマーをラジカル状態として基板上で重合させる薄膜形成方法である。プラズマ重合法は、緻密な膜を形成できるので、凹凸の激しいITO（インジウム錫酸化物）をピンホールなく覆うことができる。

【0062】また、液晶分子との相互作用を弱くするためには、モノマーを適宜選択すればよい。相互作用のうち結合力が強い水素結合成分や極性結合成分が、極力低い薄膜を形成するための材料（モノマー）を選定することが好ましい。具体的には、薄膜の表面にアルキル基が向く、アルキルシロキサン系モノマー、エチレン・メタン・エタン、プロパン、アセチレンなどのハイドロカーボン系、及び、これらの化合物の水素原子の少なくとも一部をハロゲン化（例えば、フッ素化または塩素化）したモノマーを使用することかできる。

【0063】なお、下地層を透明電極上に形成すると、下地層による電圧降下により、液晶層に印加される電圧

が低下するので、下地層の膜厚は、薄いほど好ましく、実用的な範囲としては、約0.1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、下地層の膜厚が薄すぎると、ITOの凹凸の影響で下地層の表面に凹凸が形成され液晶分子の配向を乱す場合があるので、下地層の膜厚は、約0.01  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0064】液晶層に高圧を印加するための表面が平坦な場合には、液晶層に接する表面を改質できれば良いので、下地層の厚さの下限に特に制限はない。表面の性質を改質する方法としては、シランカップリング処理を

10 けることができる。シランカップリング剤は、ガラスの表面など、表面水酸基を有する表面を効率的に改質できるので、実施例において詳述するプラズマアトレス型液晶表示素子の下地層として、好適に用いられる。

【0065】シランカップリング剤は、ガラス基板など親水性の表面上の吸着水により加水分解され、 $\text{Si}-\text{OH}$ を発生させ、ガラス基板上の $\text{Si}$ に結合し、 $\text{Si}-\text{O}-$ の結合を介して、ガラス基板の表面を改質する。 $\text{Si}-\text{O}-$ に結合する官能基により表面性状が左右される。本発明の場合、アルキル基（例えば、メチル基やエチル基）など極性の小さい官能基が好ましい。また、シランカップリング剤の加水分解を受ける官能基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アセトキシ基などを使用

20 することができる。具体的には、アルキルクロシラン、アルキルトリメトキシシラン、アルキルアセトキシシランなどを使用できる。

【0066】さらに、本発明の液晶表示素子の製造方法の相分離過程において、液晶滴が形成される位置を制御するために、絵素領域を包囲するように凸部を形成すること

30 が好ましい。凸部が形成された領域の基板間のギャップは、凸部によって包囲された領域（すなわち、絵素領域）よりも狭くなるので、液晶滴は、絵素領域に形成され易くなる。

【0067】凸部は樹脂材料を用いて形成することができる。特に、フォトレジスト材料を用いると、絵素領域を囲む所望のパターンを容易に形成できる利点がある。また、この凸部にスペーサ機能を持たせることが好ましい。そのことによって、絵素領域内にスペーサが存在することによる表示品質の低下を防止すること

40 ができる。さらに、粒状のスペーサを混合したレジスト材料を用いて、凸部を形成することによって、絵素領域内にスペーサが存在しない液晶表示素子を作製することができる。また、粒状のスペーサが液晶材料と接触し、液晶分子の配向を阻害しないように、さらに、フォトレジスト材料でスペーサを覆う2層構造にすることが好ましい。また、粒状スペーサを用いずにレジストのみを用いて、スペーサ機能を有する凸部を形成することも

50 できる。【0069】さらに、本発明によると、凸部をホトマスクを使用しないで作製することができる。本発明を適用

してアクティブマトリクス型の液晶表示素子を製造する場合には、バスライン（走査信号を供給するためのゲートバスライン及び表示信号を供給するためのソースバスライン）を凸部形成用のフォトマスク（以下、マスクと称す）として用いることができる。また、カラーフィルタ層を用いた液晶表示素子を製造する場合には、カラーフィルタ層を凸部形成用マスクとして利用することか

10 できる。このカラーフィルタ層は、液晶領域を包囲する高分子壁を光重合法を用いて形成する際のフォトマスクとしても利用できる。

【0070】アクティブマトリクス基板に形成されたバスラインをマスクとして用いる場合には、ポジ型レジストをアクティブ素子が形成された表面に塗布し、基板の反対側の面から光照射、現像を行うことによって、バスラインに対応したパターンの凸部を形成することができ

20 る。【0071】対向基板に形成されたカラーフィルタ層をフォトマスクとして用いる場合には、ネガ型レジストを用いて、以下のようにして、凸部を形成することができる。カラーフィルタ層は、それぞれの絵素に対応して、典型的にはR、G、Bの色のカラーフィルタを有している。それぞれのカラーフィルタの境界に遮光部を有するブラックマスク（BM）が設けられている。このブラックマスクの遮光部の一部に、形成すべき凸部に対応するように透光領域を形成する。カラーフィルタ層の上にネガ型レジストを塗布し、カラーフィルタ層を介して光照射、現像することによって、凸部を形成することか

30 できる。ネガ型レジストからなる凸部が、液晶層を形成するための光を十分に透過する場合には、カラーフィルタ層を介して、液晶材料と光硬化性樹脂材料に光照射することによって、凸部に対応する位置に高分子壁を形成することができる。

【0072】以下に、本発明を実施例について、さらに詳細に説明する。

（実施例1）実施例1の液晶表示素子200の模式的な部分断面図を図2に示す。液晶表示素子200において、ITOからなる透明電極（不図示）が形成された一対の基板202と204との間に挟持された液晶層（表示媒体層）は、高分子壁206によって実質的に包囲された液晶領域208を有する。液晶表示素子200の一対の基板202および204の液晶層に接する表面には、液晶分子との相互作用を低下させる下地層214および216が透明電極上に形成されている。下地層214および216は、相分離過程において液晶滴が成長する過程（後に詳述）で、液晶分子の軸対称配向が乱されることを防止する。その結果、液晶領域208内の液晶分子は、対称軸208aを中心に軸対称配向し、液晶表示素子200は優れた広視角特性を有している。

【0073】液晶表示素子200において、液晶領域208は絵素領域に対応するように形成されている。基板

202の液晶層側の表面には、乾素領域を包囲するように、凸部213が形成されている。この凸部213は、相分離過程において液晶滴が乾素領域で成長するように作用する。液晶表示素子200において、凸部213は、スペーサ210bを混合したフォトレジスト210aとからなる第1凸層210と、この第1凸層を覆う第2凸層212とから形成されている。スペーサ210bは一对の基板202と204との間のギャップを保持する。凸部213を覆って基板表面全体に下地層214が形成されている。

【0074】なお、「乾素」は、一般に、表示を行う最小単位として定義され、表示素子の構成と直接関係がない。本願明細書において用いられる「乾素領域」という用語は、「乾素」に対応する表示素子の一部の領域を指す。

【0075】以下に、液晶表示素子200の製造方法を説明する。本実施例による製造方法の特徴は、凸部213を形成した後下地層214を形成することにある。

【0076】ITO（厚さ：約50nm）層からなる透明電極（不図示）を有するガラス基板202（厚さ：

1.1mm）を用意する。透明電極は必要に応じて、パターン化されている。基板202の透明電極が形成された表面に、セルギャップ保持用のスペーサ210b（径：4.5μm）を0.5wt%（重量%）混合したフォトレジスト210a（例えば、OMR83）を塗布する。所望のパターンを有するホトマスクを用いて、フォトレジスト210aを露光後、現像することによって、図3（a）および（b）に示すようなパターンを有する第1凸層210を基板202上に形成する。フォトレジスト210aの高さやスペーサの添加量は必要に応じて調節

【0077】次に、得られた基板の表面を全体を覆うように、さらにフォトレジスト（例えば、OMR83）を塗布し、所望のパターンのホトマスクを用いて露光、現像工程を行うことによって、図4（a）及び（b）に示すようなパターンの凸部213を形成する。第2凸層212は、フォトレジスト層210aから露出されたスペーサ210bを基板面内方向において覆い、スペーサ210bが液晶材料に接しないようにする。このようにして、第1凸層210及び第2凸層212からなる凸部213を形成する。本実施例では、凸部213によって包囲される領域は、250×350μmの大きさを有しており、この領域が乾素領域となる。凸部213を覆って、基板全面にフォトレジスト（例えば、OMR83）を用いて下地層214（厚さ：約0.3μm）を形成する。

【0078】他方の基板204の透明電極が形成された面にも、フォトレジスト（例えば、OMR83）を用いて下地層216（厚さ：約0.5μm）を形成する。得られた基板の周辺部に、キャップ制御用のガラスフ

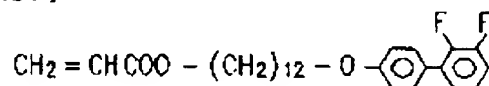
ィバー（直径：約4.5μm）を混合したシール剤（例えば、ストラクトボンドXN-21S）を印刷し、2枚の基板を貼り合わせて、液晶セルを作製する。

【0079】上記の例では、凸部213、下地層214及び216をフォトレジストOMR83を用いて形成したか、これに限られない。それぞれに、異なる材料を用いてもよい。なお、凸部213を形成する工程はパターンニング工程を含むので、フォトレジスト材料を用いることによって、製造工程を簡略化することができる。下地層214および216の形成工程は、パターンニング工程を含まないので、その材料に感光性は必要ない。下地層214および216の材料としてフォトレジストOMR83を用いた理由は、後述するように、液晶材料との相互作用が弱い点にある。OMR83は環化ゴムタイプの高分子材料であり、これ以外の感光性を有さない環化ゴムタイプの高分子材料も好適に用いることができる。

【0080】得られた液晶セルに、液晶層を形成するための前駆体混合物を注入する。本実施例では、光重合相分離法によって、高分子壁によって実質的に包囲された液晶領域を有する液晶層を形成することができる前駆体混合物を用いる。この前駆体混合物は、光重合性樹脂組成物と液晶材料とを含む。光重合性樹脂組成物は、アクリルモノマーで代表される光重合性モノマー（但し、必要に応じてオリゴマーを含んでもよい）と光開始剤とを含む。光開始剤は省略することもできる。液晶材料としては、公知の液晶材料を広く用いることができる。本実施例においては、光重合性樹脂として、R-684（日本化薬社製）0.1g、p-フェニルスチレン0.1g及び下記（化1）で表される化合物1を0.06gの混合物を、光開始剤として、Iracure 651（チバガイキ社製）0.02gを、液晶材料として、ZLI-4792（メルク社製、カイラル剤S-811を0.4重量%含有）3.74gを用いて、前駆体混合物を調製する。

【0081】

【化1】



【0082】得られた前駆体混合物を液晶セルに注入する。前駆体混合物に、軸対称配向操作を施し、軸対称配向を有する液晶滴を乾素領域に形成した後、所望の2次元強度分布を有する光を前駆体混合物に照射し、光重合性樹脂組成物を硬化する。その結果、図2に示したように、軸対称配向した液晶分子を有する液晶領域208を実質的に包囲する高分子壁206が形成され、液晶層の構造が固定される。この過程を、図5を参照しながら、さらに詳しく説明する。（a）～（d）は、それぞれの工程における液晶相の状態を偏光顕微鏡（クロスニコル状態）で観察した結果を模式的に示す図である。

【0083】図5（a）は、液晶セルが前駆体混合物の

10

20

30

40

50

相溶化温度以上に加熱されている状態を示す(本実施例では100℃)。前駆体混合物は、均一状態(等方相)にある。クロスニコル状態の偏光顕微鏡で観察すると、等方相は暗視野として観察されるが、図では見やすさのために明視野として表している。

【0084】均一な相溶状態の前駆体混合物を冷却すると、図5(b)に示したように、相分離が起こり、等方相中に液晶相が液晶滴として形成される(本実施例では、72℃)。液晶滴は、凸部213で包囲された領域(柵素領域)内に形成される。液晶滴はその表面エネルギーが最小(表面積が最小な球状)となるように形成されるので、基板間のギャップが広い領域に形成される。このとき、液晶滴内の液晶分子の配向方向は、種々の方向を向いている。図5(b)の状態の液晶滴に電圧を印加することによって、液晶分子の配向を軸対称配向にする。電圧の印加には、それぞれの基板に形成された電極を用いて行う。液晶分子は電場に平行に配向し、基板に垂直な軸を中心に軸対称配向した状態が得られる。電圧の印加に代えて、磁場を印加してもよい。電圧や磁場の印加は、それぞれの柵素領域に1つの液晶滴が形成されている状態で行うのが、好ましい。

【0085】その後、前駆体混合物を冷却することによって、それぞれの液晶滴が柵素領域全体に広がるまで液晶滴を成長させる(本実施例では0.3℃/mnの冷却速度により室温まで冷却)。本発明によると、液晶滴と接する基板の表面には、表面エネルギーの低い下地層214及び216が形成されているので、この成長過程において、液晶滴中の液晶分子の軸対称配向は乱されることがない。

【0086】従って、柵素領域毎に軸対称配向を有する液晶滴が形成される。軸対称配向の中心軸は、柵素領域の中心に位置し、基板に垂直である。

【0087】この後、柵素領域を取り囲む領域に形成された高分子相(前駆体混合物からの相分離によって形成された)に紫外線を照射(本実施例では、25℃で2.5mW/cm<sup>2</sup>(365nm)の紫外線を20分間照射)することによって硬化することによって、図2に示した構造が固定される。また、液晶領域208内の液晶

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{s0} + \gamma_{s1})^{1/2} + 2(\gamma_{s0} + \gamma_{s2})^{1/2} + 2(\gamma_{s0} + \gamma_{s3})^{1/2} \dots (1)$$

ここで、 $\gamma_L$ は、液体の既知の表面自由エネルギー、右辺の $\gamma$ の添字s及び1はそれぞれ固体(下地層)及び液体を示し、dは分散項成分、pは双極子成分、hは水素

$$\gamma_s = \gamma_{s0} + \gamma_{s1} + \gamma_{s2}$$

上述した液晶セルにおける柵素領域(すなわち、凸部213で包囲される領域)の大きさのみを変化させた液晶セルを作製し、軸対称配向を有する液晶滴が安定に成長する限界サイズを求めた結果を表1に示す。なお、表1は、表面自由エネルギーの異なる下地層をもちいて、同★

表面自由エネルギー $\gamma_s$ (mN/m) 安定成長限界サイズ( $\mu$ m)

\* 分子の配向状態は、この硬化工程によって変化せず、図5(d)に示した軸対称配向を有する液晶領域208が形成される。

【0088】得られたセルの前後に、偏光軸が互いに直交する2枚の偏光板を貼り合わせて液晶表示素子(ノーマリホワイト)を作製した。作製したセルを高圧印加しながら、偏光顕微鏡で柵素領域を観察したところ、高圧印加時においても柵素領域内にディスクリネーションラインが発生せず全体に黒くなっていく様子が観察された。本実施例による液晶表示素子の種々の視角方向における電気光学特性を、図6(a)~(d)に示した。この測定では、偏光軸を互いに平行にした2枚の偏光板の透過率をブランク(100%)とた。また、各電気光学特性の観察方向は図6(f)に示した配置に基づいて示した。比較のために、従来のTNモードの液晶表示素子の電気光学特性の視角依存性を同様に図7(a)~(f)に示す。

【0089】図6から本発明液晶表示素子は、従来のTNモードの液晶表示素子で見られるようなコントラスト比の反転現象は見られず、電圧飽和時における広視角方向での透過率の増加も見られない。さらに、中間調表示状態においても、ざらつきは観察されず、表示面全体に均一な表示が得られた。

【0090】本実施例において下地層214および216は、OMR83を用いて形成した。下地層214および216の表面自由エネルギー $\gamma_{s0}$ は、約40.1mN/mであった。表面自由エネルギー $\gamma_{s0}$ は、以下のようにして求めた。

【0091】表面自由エネルギーが既知の液体(例えば、水、エチレングリコール、MeI)の膜上での接触角 $\theta$ を測定し、この値をフォックスの拡張濡れ理論式(1)に適用して得られる3元連立方程式から、式(2)から表面自由エネルギー $\gamma_s$ を算出した。なお、下地層の表面自由エネルギーを $\gamma_{s0}$ で、凸部の表面自由エネルギーを $\gamma_{s1}$ で、それぞれ表が、何れも、下記式の $\gamma_s$ として、求められる。

【0092】

【数1】

※結合成分をそれぞれ表す。

【0093】

【数2】

.....(2)

★様の検討を行った比較例1及び2についての結果を合わせて示す。

【0094】

【表1】

17	18
実施例1	約300~400
比較例1	約140
比較例2	約100

表1の結果から、明らかなように、実施例1による液晶セルにおいては、結素サイズが約300 $\mu\text{m}$ 以上まで、軸対称配向が乱れることがない。従って、本発明の液晶表示素子は、大画面表示素子に好適に適用される。また、本願発明の液晶表示素子は軸対称配向を有する液晶領域を備えるので、優れた視角特性を有し、大画面表示を異なる方向から観察する複数の観察者に、優れた表示品質の表示を提供することかできる。また、ほとんど全ての結素領域において、軸対称配向の中心軸が、結素領域の中央部に位置し、また基板面に対して垂直に立っているため、ざらつきのない表示が観察される。

【0095】上記実施例においては、対向基板の液晶相側の表面には、平坦な下地層216を形成したが、図8(c)に示すように、結素領域の中央部が窪んだ断面を有する下地層316を基板304上に形成することによって、さらに、表示品質を向上させることができる。上記断面構造を有する下地層は、液晶滴の軸対称配向の中心軸を結素領域の中心に位置させるように機能するとともに、中心軸が基板に垂直な方向に形成されるように作用する。その結果、液晶領域における軸対称配向の均一性が更に向上するので、表示品質の視角依存性がさらに向上する。

【0096】図8(c)に示した下地層316は、例えば、以下のようにして形成することかできる。対向基板302上に高分子材料（例えば、フットレジストOMR83）を塗布し（厚さ：約2 $\mu\text{m}$ ）（図8(a)）、高分子材料の軟化温度以上に加熱した状態（OMR83については、例えば約120℃）で、所望の形状を有する型320を押し当てる（図8(b)）ことによって、所望の形状の断面形状を有する下地層316を形成することができる。下地層316の断面形状は、典型的には逆円錐状であるが、これに限られない。下地層316が形成された面を上にして見たとき、結素領域の中央部が最も低く（セルギャップが広く）、結素周辺に向かって連続的に高くなっている断面形状を有することか好ましい。また、断面形状は結素中央部について回転対称性を有していることが好ましい。すなわち、下地層316の等高線が、結素の中心に対して、同心円状となることが好ましい。但し、等高線の形状は結素の形状に対応して変化してもよく、楕円形や長方形であってもよい。また、連続的に高さ異なる領域の面積（基板面に投影した面の面積）は、結素全体の約90%以上であれば上述した効果が得られる。

【0097】（比較例1）実施例1の液晶表示素子200における凸部213及び下地層214及び216を形成する材料として、OMR83に代えて、 $\gamma_{\text{c}}$ が低いフットレジスト材料Aを用いた以外は、実施例1と同様

にして、比較例1の液晶セルを作製した。

【0098】実施例1と同様に評価した表面自由エネルギーと安定成長限界サイズの結果を表1に示す。レジスト材料Aの表面自由エネルギーの値は33.1 $\text{mN/m}$ であり、安定成長限界サイズは約140 $\mu\text{m}$ であった。

【0099】比較例1の液晶セルの製造工程において、軸対称配向状態の液晶滴が成長する過程（図5の(c)から(d)の過程）で、液晶滴の大きさが約140 $\mu\text{m}$ を越えると、徐々に軸対称配向が乱される現象が偏光顕微鏡で観察された。また、表面自由エネルギーの低い表面によって、液晶分子は垂直配向させられるので、室温まで冷却されたときの結素領域は暗視野となった。下地層の表面自由エネルギーの値が約35 $\text{mN/m}$ 未満になると、上述の不具合を生じるので好ましくない。

【0100】以下、実施例1と同様にして作製した液晶表示素子を広視角方向から観察すると、ざらついた表示が観察された。

【0101】（比較例2）実施例1の液晶表示素子200における凸部213及び下地層214及び216を形成する材料として、OMR83に代えて、 $\gamma_{\text{c}}$ が高いフットレジスト材料Bを用いた以外は、実施例1と同様にして、比較例2の液晶セルを作製した。

【0102】実施例1と同様に評価した表面自由エネルギーと安定成長限界サイズの結果を表1に示す。レジスト材料Bの表面自由エネルギーの値は49.6 $\text{mN/m}$ であり、安定成長限界サイズは約100 $\mu\text{m}$ であった。

【0103】比較例2の液晶セルの製造工程において、軸対称配向状態の液晶滴が成長する過程で、液晶滴の大きさが約100 $\mu\text{m}$ を越えると、徐々に軸対称配向が乱される現象が偏光顕微鏡で観察された。室温まで冷却した状態の結素領域を観察した結果を図9に示す。

【0104】以下、実施例1と同様にして作製した液晶表示素子を広視角方向から観察すると、ざらついた表示が観察された。

【0105】（実施例2）実施例2の液晶表示素子400の部分断面図を模式的に図10示す。液晶表示素子400は、基板402上に形成された下地層414の上に凸部413が形成されていることにおいて、実施例1の液晶表示素子200と異なる。また、対向基板404上には、先に説明したコーン状の断面形状を有する下地層416が形成されている。液晶表示素子400の液晶領域408内の液晶分子は、下地層416のコーンの中心（結素領域の中心）から基板404、414に垂直に延びる軸408aを中心に軸対称配向している。その結果、液晶表示素子400は、実施例1の液晶表示素子と同様に優れた視角特性を有している。

【0106】下地層416の凸部413に対向する結素

領域外の部分は、平坦になっているが、勿論、図8(c)に示した断面形状を有する下地層316や、図2に示した平坦な下地層216を用いることもできる。また、図10において、液晶表示素子400の凸部413は基本的に実施例と同様なので、簡単のために詳細な構造(レジストの2層構造およびスペーサ)は省略している。

【0107】液晶表示素子400は、例えば、実施例1における凸部形成工程の前に下地層を形成することによって、製造できる。軸対称配向領域が安定に成長する限界サイズも実施例1と同様であった。本実施例の液晶表示素子400の製造過程において、液晶滴が凸部413と接する可能性があるため、凸部413の材料は、下地層414と同様に、液晶材料との相互作用が小さいことが好ましい。また、その表面自由エネルギーの値は、下地層414及び416の表面自由エネルギーの値と等しいことが好ましい。同じ材料を用いて凸部及び下地層を形成することによって、表面自由エネルギーを同じにできる。

【0108】(実施例3、比較例3)本実施例では、下地層をプラズマ重合法を用いて形成する。プラズマ重合は、真空中でガスを外部電場によりプラズマ状態とし、その中に、重合させるモノマーを導入し、モノマーをラジカル状態として基板上で重合させる薄膜形成方法である。本実施例の液晶表示素子は、実施例1の液晶表示素子200と実質的に同じ構造を有しているため、図2を参照しながら、本実施例による液晶表示素子の製造方法を説明する。

【0109】ITO(酸化インジウムおよび酸化スズの混合物、150nm)を透明電極とする1.1mm厚のガラス基板上に、直径4μmのスペーサ210b(マイクロボール:積水化学社製)を散布し、その上にOMR-83レジストを塗布し、フォトリソグラフィ工程によって、第1凸層210を形成する。さらに、スペーサ210bを覆うために、実施例1と同様にして第2凸層212を形成し、200×200μmの凸部213を形成した。

【0110】得られた基板の表面に、ヘキサメチルシロキサンモノマーをプラズマ重合し、約0.06μmの膜厚の下地層214を形成した。対向基板のITOを形成した表面にも、同様に、ヘキサメチルシロキサンのプラズマ重合体からなる下地層216(厚さ:0.06μm)を形成した。ヘキサメチルシロキサンプラズマ重合体の表面自由エネルギーは、約35mJ/m<sup>2</sup>であった。

【0111】シール版でシール材料をスクリーン印刷し、前記2枚の基板を貼り合わせ、液晶セルを作製し、得られた液晶セル中に、R-684 0.20g、p-フェニルメチレン 0.20g、前記化合物1 0.10g、さらに液晶材料ZLI-4792(メルク社製:Δn=0.094;カイラルピッチが90°になるよう

にS-811で調整)4.5gと、光開始剤Inqacure 651 0.025gからなる前駆体混合物を注入した。

【0112】その後、実施例1と同様にして、軸対称配向状態の液晶滴を液晶領域毎に形成した(図5参照)。軸対称配向を有する液晶滴を温度を下げることによって成長させる過程(図5(c)~(d))において、軸対称配向状態の液晶領域は、配向乱れを起こすことなく成長した。

【0113】この状態で液晶分子の配向状態を固定するために電圧を印加(UV照射後2分後から2分間電圧印加:電圧値5V、周波数60Hz)しながら、高圧水銀ランプ下3mW/cm<sup>2</sup>(365nm)のところで40分光照射した。得られた液晶セルに偏光軸が互いに直交するようにセルの両面に偏光板を貼り、液晶表示素子を作製した。偏光板の偏光軸は、セルの上下、左右方向(線素の直交する2辺の方向に沿って)に貼るのが、視角特性の観点から好ましい。得られた液晶表示素子は、実施例1と同様に優れた視角特性を有していた。

【0114】実施例3におけるプラズマ重合による下地層214及び216を形成しなかった以外は、実施例3と同様にして比較例3の液晶表示素子を形成した。比較例3の液晶表示素子の製造工程の、軸対称配向を有する液晶滴を成長させる過程(図5(c)~(d))において、液晶滴の大きさが約120μm付近で、軸対称配向に乱れを生じるものがあり、軸位置のずれが観察された。また、得られた液晶表示素子は、ざらつきのある表示を提供した。

【0115】実施例3では、2層構造の凸部213を形成した後に、下地層214を形成したが、図10に示したように、逆の構成にしてもよい。また、第1凸層を形成した上に、下地層を形成し、下地層の上から第2凸層を形成することもできる。また、第2凸層を省略してもよい。

【0116】(実施例4)本実施例においては、プラズマアドレス型液晶表示素子(PALC)に、シランカップリング剤処理を適用して製造した例を説明する。

【0117】本実施例のPALC500の断面図を模式的に図11に示す。PALC500は、PA基板520と対向基板510の間に挟持された液晶層を有している。液晶層は、中心軸508aを中心に軸対称配向している液晶領域508とそれを実質的に包囲する高分子壁508bを備えている。

【0118】PA基板520は、PAガラス基板524と、その液晶層側に設けられた誘電体シート502と、誘電体シート502上に形成された下地層514を有している。PAガラス基板524は、互いに平行なカソード522及びアノード527が形成された溝525を有する。溝525が形成された面を誘電体シート502が覆い、プラズマ室522が形成されている。カソード522及びアノード527は、プラズマ室522内のガス

10

20

30

40

50

(例えば、 $\text{Ne-Kr}$ )をイオン化し、プラズマを発生させる。このカソード522及びアノード527は、対向基板510に形成されている透明電極529と直交するように配置されており、プラズマ室522と透明電極529との交差部が絛素に対応する。誘電体シート502の液晶層側に下地層514が形成されている。対向基板504の液晶層表面に設けられた透明電極529(例えば、ITO層)の表面には凸部513が形成されており、さらに、その凸部を覆って下地層516が形成されている。PALCの動作については、例えば、特開平4-265931号公報に開示されている。

【0119】本実施例では、PA基板520の誘電体シート502上にシランカップリング剤処理を施すことによって、下地層514を形成した。PA基板は公知の方法を用いて形成することかできる。

【0120】シランカップリング剤(エチルトリクロロシラン:n-ヘキサン溶液)に、下地層を形成する前のPA基板をディッピングすることによって表面改質し、下地層514を形成した。得られた表面の表面自由エネルギーは、約35.5 mN/mであった。対向基板510の凸部513および下地層516は、先の実施例で説明した方法によって形成できる。

【0121】以下、実施例1と同様の工程を用いて、液晶表示素子500を作製した。得られた液晶表示素子500は、実施例1の液晶表示素子と同様に、優れた視角特性を有していた。また、シランカップリング剤による表面改質によって形成された下地層514は、前述の実施例における下地層と同等の効果を有しており、軸対称配向した液晶領域を安定に成長させることができた。

【0122】本実施例のように、基板の表面の凹凸が少なく、シランカップリング剤等を用いて表面改質できる場合には、上述したようにディッピング処理で容易に、所望の特性の表面を得ることができるので、製造工程を簡略化できる。勿論、基板表面を平坦化する工程とシランカップリング剤処理とを併用することもできる。

【0123】(実施例5)本実施例では、アクティブマトリクス基板に形成されたバスラインをマスクとして利用して、凸部を形成する方法を説明する。

【0124】バスラインは、通常遮光性の金属材料(例えば、Ta、Al)が使用されており、マスクとして使用することかできる。また、近年の液晶表示素子の高開口率化に伴い、バスラインの形状が格子状になって来ている。特に、特開平4-120516号公報に開示されている、バスラインと絛素電極の間に層間絶縁層(有機樹脂層)を形成し、絛素電極とTFT(薄膜トランジスタ)のドレインとを層間絶縁層に形成されたコンタクトホールを介して接続した超高開口率(以降SHA方式と記載)液晶表示素子においては、基板面内で図12に示すように、絛素電極がバスライン上に重なって形成されているので、特に好ましい。さらに、バスライン上にT

F T素子を持つ素子構造の場合、レジスト壁の水平面内での構造が最終的に格子状となり、特に好ましい。

【0125】本実施例のSHA構造を有する液晶表示素子のアクティブマトリクス基板600を図12に示す。図12(a)は、アクティブマトリクス基板600の上面図、(b)は模式的な断面図である。格子状に形成されたソースバスライン603とゲートバスライン602とか交差する点の近傍にTFT素子604が形成されている。TFT素子604のソース電極604aはソースバスライン603に接続されており、ドレイン電極604bは、コンタクトホール606を介して絛素電極606に接続されている。また、ドレイン電極604bには、付加容量電極607aに接続された接続電極607が接続されている。付加容量電極607aとそれに対向する付加容量対向電極(付加容量共通電極)608は、液晶層に印加される電圧を保持する付加容量を形成する。層間絶縁膜610は、TFT604やゲートバスライン602及びソースバスライン603を覆うように形成されている。絛素電極606は、図中に破線で示したように、その周辺部において、層間絶縁膜610を介して、ゲートバスライン602及びソースバスライン603の一部と重なるように構成されている。このゲートバスライン602及びソースバスライン603をマスクに用いて、ゲートバスライン602及びソースバスライン603上に、絛素領域を包囲する凸部(不図示)を以下のように形成する。

【0126】図13は、本実施例によるアクティブマトリクス基板の製造方法を模式的に示す断面図である。透光性を有する基板(例えばガラス基板)601に透光性を有する材料を用いてゲートバスライン602およびソース603を形成する(a)。なお、TFT604を形成する工程は、公知の方法を用いて実施することかできるので、簡単のために省略する。

【0127】ゲートバスライン602およびソース603を少なくとも覆うように、ポジ型レジスト(例えば、TFR-B2(東京応化社製))をスピンコート法により塗布し、溶媒を加熱除去し、その後、背面(図中矢印)から露光(10 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を約3秒間照射)した(b)。現像工程、リンス工程を引きつづき行い、ゲートバスライン602およびソース603上に凸部613を形成した(c)。凸部613を覆うように、得られた基板上に、例えば、OMR-83(東京応化社製)レジストを塗布し、下地層614を形成し、アクティブマトリクス基板を完成させた(d)。

【0128】なお、(a)と(b)との工程の前に、絛素領域外にのみスパーサを配置する工程を実施することが好ましい。例えば、以下の方法で、絛素領域外にのみスパーサを設けることかできる。例えば、感光性ポリイミド(例えば、PSI-P(チッソ社製))を塗布し、所望のパターンを有するマスクを用いて、絛素領域外の所

定の領域に、スパーク柱（高さ4.5  $\mu\text{m}$ ）を形成する。この工程においては、前面（図中の上部）から露光する。また、この工程を、実施例1における第1凸層を形成する工程を実施しても良い。

【0129】対向基板側の液晶層側の表面に、OMR-83を用いて下地層を形成し、以下実施例1と同様にして、液晶セルを作製した。得られ液晶セルに、実施例3と同じ前駆体混合物を注入した。その後、一旦、温度を上げて均一相にし（図5（a））、温度を降下させて液晶滴が絵素領域に対して1つになるようにした（図5（b））。その後、透明電極間に高圧を印加し、ディスプレイラインを消した後、電圧を降下させ軸対称配向状態とした（図5（c））。さらに、軸対称配向状態の液晶滴を降温することにより成長させ軸対称配向した絵素領域を形成した（図5（d））。このとき、軸対称配向状態の液晶滴は、配向乱れを起こすことなく成長した。図5（d）に示した状態の状態で配向状態を固定するために、本実施例では、高圧を印加（UV照射後2分後から2分間高圧印加）しながら高圧水銀ランプ下3  $\text{mW}/\text{cm}^2$ （365  $\text{nm}$ ）のところで40分照射した。

【0130】以下、実施例1と同様にして液晶表示素子を作成し、評価した結果、本実施例による液晶表示素子は、実施例1と同様に優れた視角特性を有することが確認された。

【0131】（実施例6）本実施例においては、実施例5における下地層614および対向基板に形成する下地層を、プラズマ重合法を用いて形成した。それぞれの下地層の形成は、実施例3と同様、ヘキサメチルシロキサンをモノマーとして用い、厚さ約0.06  $\mu\text{m}$ のプラズマ重合体膜を形成した。ヘキサメチルシロキサプラズマ重合体の表面自由エネルギーは、約35  $\text{mJ}/\text{m}^2$ であった。

【0132】以下、実施例3と同様にして、液晶表示素子を作製し、評価した結果、実施例3と同様の良好な結果が得られた。

【0133】（実施例7）本実施例では、カラーフィルター基板のブラックマスクをフォトリソとして利用し、カラーフィルター基板に凸部を形成した。

【0134】図14に示すカラーフィルター基板700は、それぞれの絵素領域に対応するように配置されたカラーフィルター704a、704b及び704c（例えば、これらはそれぞれR、G、Bのカラーフィルター）とそれぞれのカラーフィルター間に設けられたブラックマスク706とを有している。ブラックマスク706は、透光部706aと透光部706bとを有している。

【0135】このカラーフィルター700の全面にネガ型レジスト（例えば、東京応化社製OMR-83）をスピンコート法により塗布し、溶媒を加熱除去した。さらに、背面（図中下）より露光（10  $\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外

線を約15秒間照射）後、現像、リンスを引きつつき行い、凸部713を形成した（図15）。さらに、得られた基板の上に、例えば、OMR-83（東京応化社製）レジストを塗布し、下地層714を形成し、図15に示すカラーフィルター基板710を作製した。

【0136】一方、TFT基板の液晶側表面にも、OMR-83をコーティングし、上記2枚の基板を貼り合わせ、液晶表示セルを作製した。その後、実施例1と同様にして、液晶表示素子を作製し、評価した結果、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

【0137】（駆動法）作製されたセルは単純マトリクス駆動、a-Si、TFT、p-Si、TFT、MIMなどのアクティブマトリクス駆動などの駆動法、また、プラズマ発光により制御するプラズマアドレス方式（PALC）で駆動でき本発明では、特に限定しない。本システムに使用する液晶表示素子の特性に合わせて、上記駆動法から選定することができる。

【0138】（基板材料）基板材料としては、透明固体であるガラス、高分子フィルムなどが利用できる。プラスチック基板としては、可視光に吸収を持たない材料が好ましく、PET、アクリル系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネートなどが使用できる。さらに、これらの基板を2種組み合わせる異種基板でセルを作製することもでき、また、同種異種に問わず基板厚みの異なった基板を2枚組み合わせることもできる。

【0139】また、プラスチック基板の場合、基板自身に偏光能を持たせることにより偏光板を一体化した液晶表示素子を作製することができる。

【0140】

【発明の効果】本発明による液晶表示素子は、軸対称配向した液晶分子からなる液晶領域と、液晶分子との相互作用の小さい下地層を有している。この下地層は、軸対称配向を有する液晶滴が成長するときに、液晶分子をランダムに向けようとする基板表面の力を低下させることで、液晶滴内の液晶分子の軸対称配向が乱されることを抑制・防止する。その結果、大きいサイズ（少なくとも一辺の長さが150～400  $\mu\text{m}$ ）の絵素領域に対して、軸対称配向を有する液晶領域を安定に形成することが可能となる。従って、本発明によると、大面積の広視野角型液晶表示素子を提供することができる。

【0141】さらに、本発明によると、軸対称配向を作製するために必要な高分子壁を、ホトリソを使用して、基板上に有する遮光パターンを利用して、安価に液晶表示素子を製造する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示素子の視角特性を説明するための模式図である。

【図2】本発明による液晶表示素子の部分断面図である。

【図3】実施例1の液晶表示素子に用いられる基板の製

10

20

30

40

50

造過程を示す図である。(a)は平面図、(b)は(a)の3B-3B線に沿った部分断面図である。

【図4】実施例1の液晶表示素子に用いられる基板の製造過程を示す図である。(a)は平面図、(b)は(a)の4B-4B線に沿った部分断面図である。

【図5】本発明による液晶表示素子の製造方法において、軸対称配向の液晶領域を形成する工程を説明する図である。(a)~(d)は、それぞれの工程における液晶相の状態を偏光顕微鏡で観察した結果を模式的に示す図である。

【図6】実施例1の液晶表示素子の電気光学特性の視角依存性を示す図である。

【図7】従来のTNモードの液晶表示素子の電気光学特性の視角依存性を示す図である。

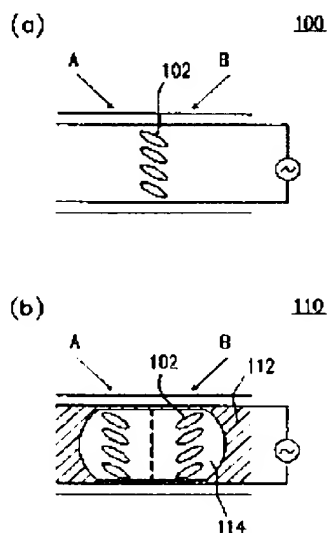
【図8】本発明の液晶表示素子に用いられる逆円錐形状の断面を有する下地層を形成する工程を示す図である。

【図9】比較例2の液晶表示素子の検査領域を偏光顕微鏡で観察した結果を示す図である。

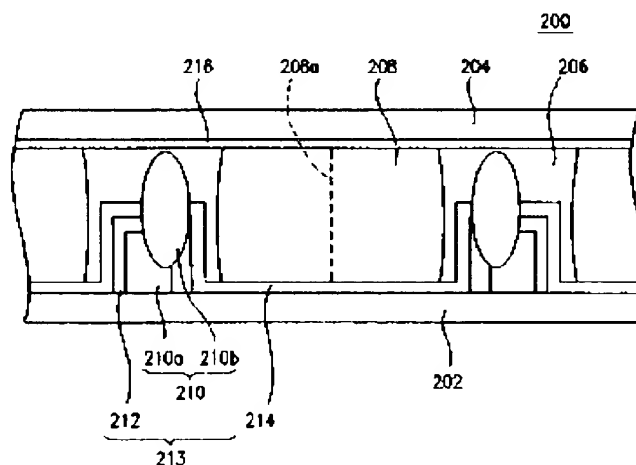
【図10】実施例2の液晶表示素子の部分断面図である。

【図11】実施例4のプラズマアドレス型液晶表示素子の部分断面図である。

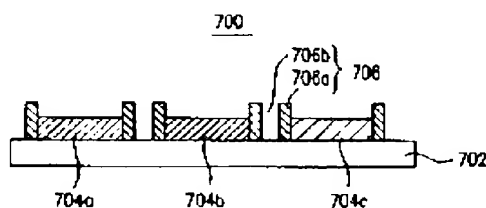
【図1】



【図2】



【図14】



\*【図12】実施例5のSHA構造を有する液晶表示素子のアクティブマトリクス基板を示す図である。(a)は上面図、(b)は模式的な断面図である。

【図13】実施例5によるアクティブマトリクス基板の製造方法を模式的に示す断面図である。

【図14】実施例7で用いられるカラーフィルター基板の部分断面図である。

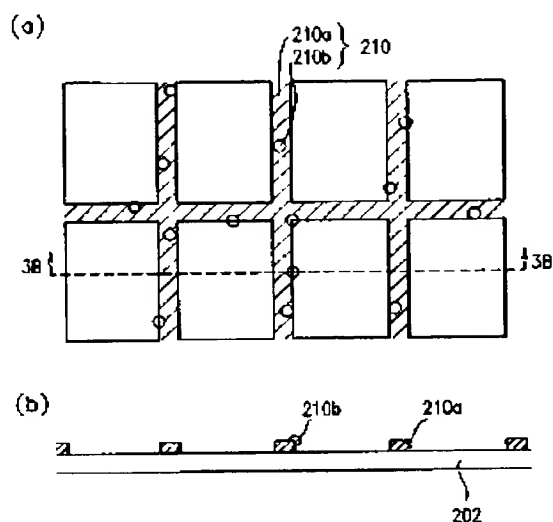
【図15】実施例7のカラーフィルター基板の部分断面図である。

# 10 【符号の説明】

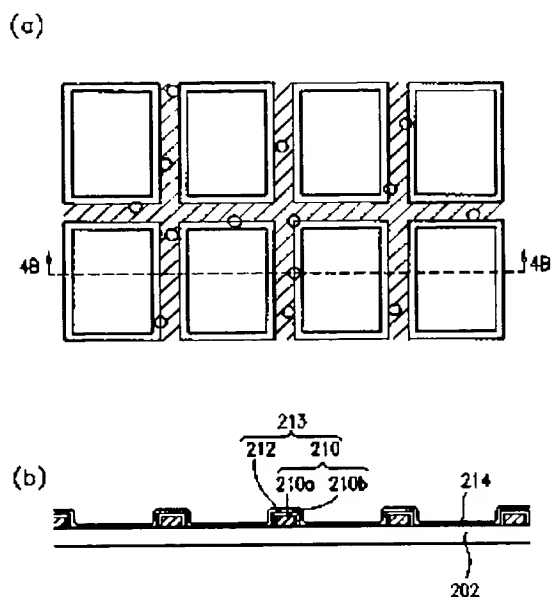
- 200 液晶表示素子
- 202、204 基板
- 206 高分子壁
- 208 液晶領域
- 208a 対称軸
- 210 第1凸層
- 210a フォトリソグ
- 210b スペース
- 212 第2凸層
- 213 凸部
- 214、216 下地層

\*

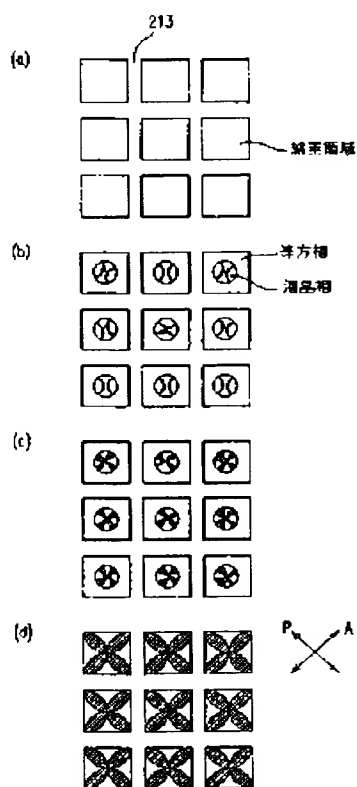
【図3】



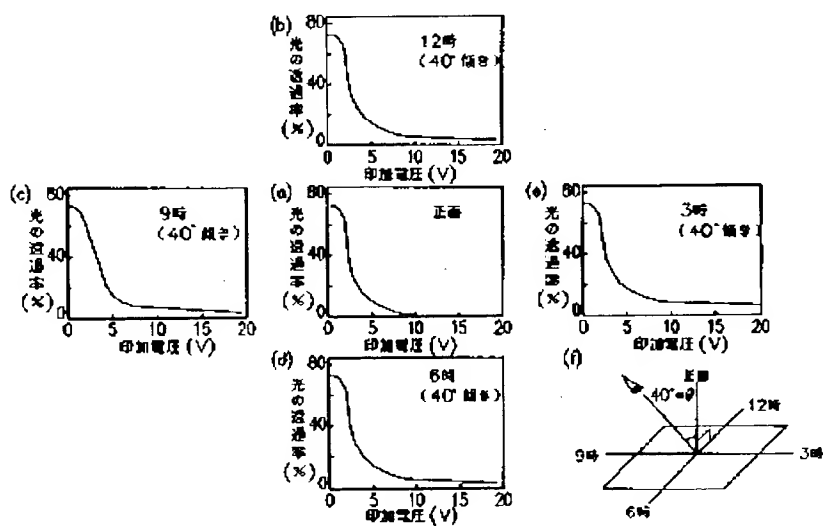
【図4】



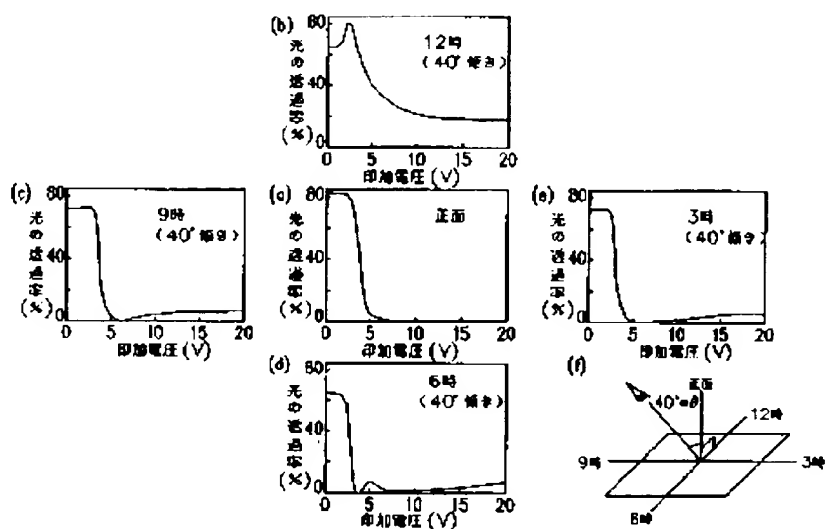
【図5】



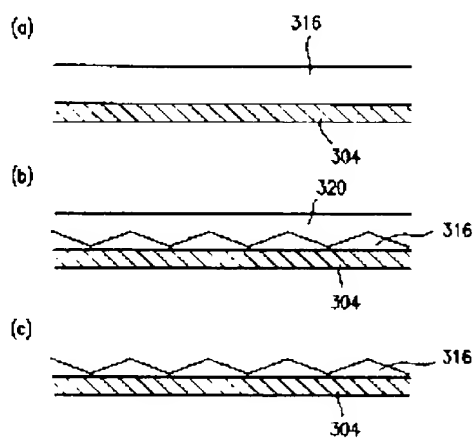
【図6】



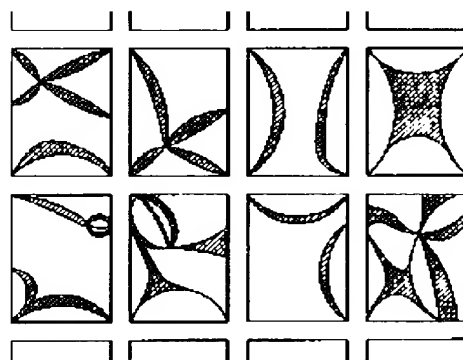
【図7】



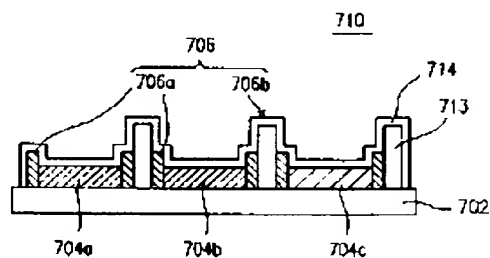
【図8】



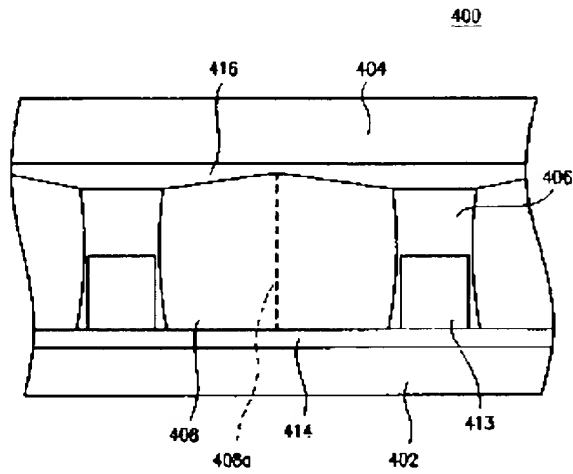
【図9】



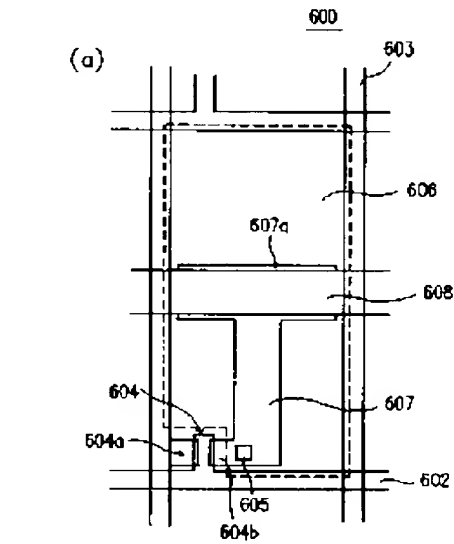
【図15】



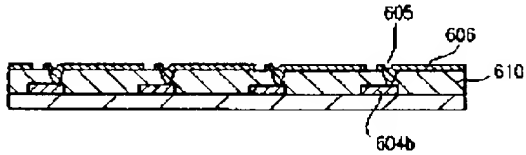
【図10】



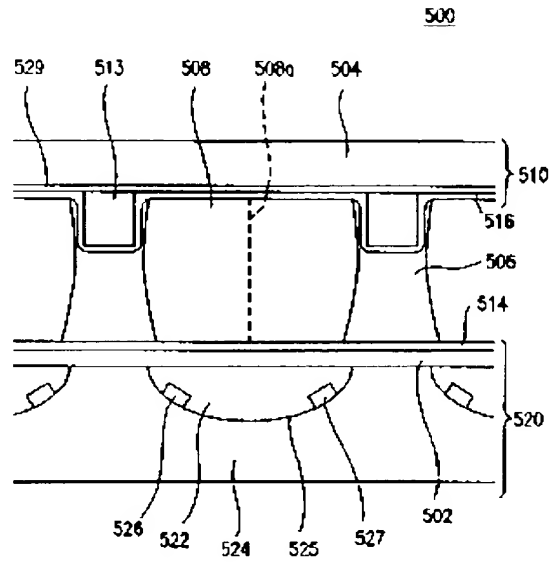
【図12】



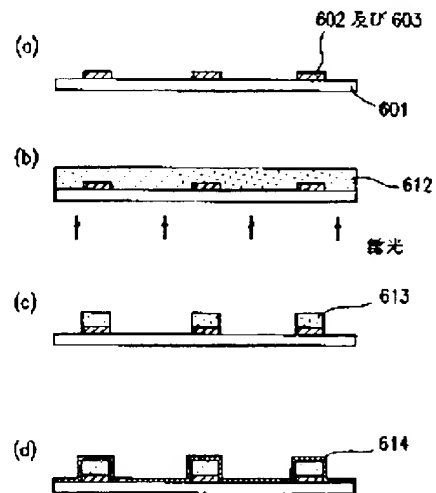
(b)



【図11】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 神崎 修一  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内